(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 8. März 2001 (08.03.2001)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/16235 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C09D 17/00, 5/36, C08K 9/02

C09C 1/00,

[DE/DE]; Mühlstrasse 11, D-67305 Ramsau (DE). HILL-GÄRTNER, Uta [DE/DE]; Liebigstrasse 26, D-64293

Darmstadt (DE). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfstrasse 25, D-64287 Darmstadt (DE).

PCT/EP00/07947

(22) Internationales Anmeldedatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

16. August 2000 (16.08.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC. NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität: 199 41 607.9

1. September 1999 (01.09.1999) DE

Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSELMANN, Ralf

(54) Title: PIGMENT MIXTURE THAT CONTAINS BIOC1 PIGMENTS

(54) Bezeichnung: PIGMENTMISCHUNG ENTHALTEND BiOCI-PIGMENTE

(57) Abstract: The invention relates to pigment mixtures in the form of a dispersion or a powder that consist of at least two components. Component A represents coated or uncoated BiOCl pigments in the form of powders or dispersions and component B represents pearly luster pigments, platelet-shaped, needle-shaped or spherical dyes and/or fillers. The invention also relates to the use thereof in lacquers, colors, printing inks, synthetic materials, coating powders, plastic sheets, for refining seed and for cosmetic formulations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentmischungen in Dispersion oder als Pulver, bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A beschichtete oder unbeschichtete BiOCl-Pigmente als Pulver oder Dispersion und Komponente B Perlglanzpigmente, plättchenförmige, nadelförmige oder sphärische Farbmittel und/oder Füllstoffe sind, sowie deren Verwendung in Lacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen, Pulverlacken, Kunststofffolien, zur Veredelung von Saatgut und insbesondere in kosmetischen Formulierungen.



10

15

20

25

30

35

Pigmentmischung enthaltend BiOCI-Pigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentmischungen in Dispersion oder als Pulver, bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A BiOCI-Pigmente als Pulver oder Dispersion und Komponente B Perlglanzpigmente, plättchenförmige, nadelförmige oder sphärische Farbmittel und/oder Füllstoffe sind, sowie deren Verwendung in Lacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen, Pulverlacken, Kunststofffolien, zur Veredelung von Saatgut und insbesondere in kosmetischen Formulierungen.

Da BiOCI-Pigmente einen hohen Brechungsindex (n = 2,15) und perl-muttartigen oder metallischen Silberglanz aufweisen, werden sie in Farben, Lacken, Kunststoffen und insbesondere in kosmetischen Produkten eingesetzt. Außer dem metallischen Silberglanz bzw. Perlglanz erwartet der Verbraucher von dekorativen Produkten immer mehr Funktionalität und stellt damit immer höhere Ansprüche an das Erscheinungsbild. Die aus der DE-PS 10 03 377, U.S. 2,975,053, DE 24 11 966, EP 0 496 686 B1 und DE 43 05 280 A1 bekannten BiOCI-Pigmente haben den Nachteil, dass sie entweder kein variables Deckvermögen, einen zu geringen metallischen Glanz, keine Absorptionsfarbe, keine Interferenzfarbe, und/oder keinen "Light-Diffusing-Effekt" aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es eine Pigmentmischung mit BiOCI-Pigmenten bereitzustellen, die sich durch ein hohes variables Deckvermögen bzw. variable Transparenz und/oder einen erhöhten metallischen Glanz auszeichnet, sich gut in das jeweilige Anwendungs-System einarbeiten lässt und dort stabil ist, und bei der eine optisch sichtbare Trennung BiOCI/Farbmittel bzw. BiOCI/Füllstoff im System weitgehend ausgeschlossen ist. Weiterhin sollte in kosmetischen Mitteln der Abrieb, Auftrag sowie das Hautgefühl gegenüber den Produkten im Markt verbessert werden.

Überraschenderweise wurde nun eine Pigmentmischung gefunden, die keine der oben angegebenen Nachteile aufweist. Das erfindungsgemäße Pigmentgemisch besteht aus mindestens zwei Komponenten, wobei Kom-

ponente A beschichtete oder unbeschichtete BiOCl-Pigmente als Pulver oder Dispersion und Komponente B Perlglanzpigmente, insbesondere auf der Basis von Glimmer, SiO₂-, Glas-, Al₂O₃-, TiO₂-, Graphit- oder Polymer-plättchen, plättchenförmige, nadelförmige oder sphärische Farbmittel und/oder Füllstoffe sind.

Durch die Zumischung der Komponente B zu den BiOCI-Pigmenten kann den Anwendungssystemen ein erhöhter metallischer Glanz verliehen werden, der Farbeffekt wird verstärkt und neuartige Farbeffekte werden erzielt. Gleichzeitig zeichnet sich das Pigmentgemisch durch sein variables, d.h. steuerbares, Deckvermögen von fast unsichtbar bis stark deckend aus. Darüber hinaus wird die Funktionalität des Endproduktes verbessert. Formulierungen enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch besitzen ein exzellentes Hautgefühl, eine hohe Hautaffinität,

"Long Wear"-Eigenschaften, ein variables Deckvermögen, falls gewünscht einen metallischen Glanz, eine leichte Einarbeitbarkeit in das Endprodukt und eine vergleichsweise hohe Lichtstabilität.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Pigmentgemisch bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A beschichtete oder unbeschichtete BiOCI-Pigmente als Pulver oder Dispersion und Komponente B Perlglanzpigmente, plättchenförmige, nadelförmige oder sphärische Farbmittel und/oder Füllstoffe sind.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung des erfindungsgemäßen Pigmentgemisches in Farben, Lacken, Druckfarben, inklusive Druckfarben für den Sicherheitsdruck, Kunststoffen, Kunststofffolien, Pulverlacken, zur Veredelung von Saatgut und insbesondere in kosmetischen Formulierungen.

30

35

20

Die BiOCI-Pigmente als Pulver können in jedem Verhältnis mit Komponente B gemischt werden. Vorzugsweise ist das Verhältnis von Komponente A zu Komponente B 1 : 90 bis 90 : 1, besonders bevorzugt 1 : 50 bis 50 : 1 und insbesondere 1 : 20 bis 20 : 1.

BiOCI-Pigmente sind kommerziell erhältlich und werden beispielsweise von der Fa. Merck KGaA, Deutschland unter den Markennamen Biron®, Bital®, Bicrona®, Mibiron®, Nailsyn® angeboten. Aufgrund der vielfältigen Produktionsmöglichkeiten sind BiOCI-Pigmente mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften, von matt bis glänzend und von transparent bis hin zu deckend erhältlich. Die Größe der einzelnen Partikel liegt bei 1-100 μm, vorzugsweise bei 1-40 μm und insbesondere bei 2-35 μm. Die eingesetzten BiOCI-Pigmente können beschichtet oder unbeschichtet sein. Bei den beschichteten BiOCI-Pigmenten besteht die Beschichtung vorzugsweise aus Metalloxiden, wie z.B. TiO₂, TiO₂-Suboxiden, Fe₂O₃ und deren Gemischen oder aus organischen bzw. anorganischen Farbmitteln natürlichen und synthetischen Ursprungs. Bevorzugte Pigmentmischungen enthalten BiOCI-Pigmente, die mit Fe₂O₃, Carminrot, Berliner Blau oder Chromoxidgrün beschichtet sind.

15

20

25

30

35

10

5

Als Dispersion liegt das BiOCl vorzugsweise mit Nitrocelluloselacken oder Rizinusöl zunächst angeteigt vor und wird anschließend mit Komponente B gemischt. Das erfindungsgemäße Pigmentgemisch in Pulverform oder als Dispersion zeichnet sich durch eine gute Dispergierbarkeit, pH-Stabilität, Hitzestabilität und Lagerstabilität im Endprodukt aus.

Neben den Anteigungen mit Rizinusöl und Nitrocelluloselacken sind ebenfalls Dispersionen in Wasser, polaren und unpolaren Ölen, Polyolen, hydrophilen und hydrophoben Lösemitteln, flüchtig oder nicht-flüchtig, geeignet.

Bevorzugte Pigmentgemische enthalten neben den BiOCI-Pigmenten (= Komponente A) als Farbmittel (= Komponente B) insbesondere ein oder mehrere Perlglanzpigmente. Als Perlglanzpigmente werden insbesondere Pigmente auf der Basis plättchenförmiger, transparenter oder semitransparenter Substrate aus z.B. Schichtsilikaten, wie etwa synthetischer oder natürlicher Glimmer, Talkum, Sericit, Kaolin, oder anderen silikatischen Materialien verwendet, die mit farbigen oder farblosen Metalloxiden wie z.B. TiO₂, Titansuboxide, Titanoxinitride, Pseudobrookit, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeOOH, SnO₂, Cr₂O₃, ZnO, CuO, NiO und anderen Metalloxiden allein

20

25

30

35

oder in Mischung in einer einheitlichen Schicht oder in aufeinanderfolgenden Schichten beschichtet sind.

Perlglanzpigmente sind z.B. aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191,
22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343,
31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, 38 42 330 und 44 45 394
bekannt und im Handel erhältlich, z.B. unter den Marken Colorona®,
Timiron®, Dichrona®, Microna®, Soloron®, der Firma Merck KGaA,
Darmstadt, Deutschland.

Besonders bevorzugte Pigmentpräparationen enthalten TiO_2 -, Fe_2O_3 -, TiO_2 -Suboxide, TiO_2 / Fe_2O_3 -, Fe_3O_4 -, FeOOH-, FeOOH/ TiO_2 -Glimmer-pigmente. Weiterhin bevorzugt sind mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtete TiO_2 -, Graphit-, Fe_2O_3 -, SiO_2 - oder Al_2O_3 -Plättchen.

Als weitere plättchenförmige Pigmente kommen vor allem Perlglanzpigmente auf Basis von SiO₂-Plättchen, Al₂O₃-, Graphit-, Polymer-, TiO₂-Plättchen oder Glas-Plättchen, die mit einer oder mehreren Metalloxidschichten (ein, zwei, drei, fünf oder sieben) umhüllt sind, in Frage.

Weiterhin sind als Komponente B die beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 18 563, DE 196 18 566, DE 196 18 569, DE 197 07 805, DE 197 07 806, DE 197 46 067 bekannten Mehrschichtpigmente geeignet. Diese basieren auf einer plättchenförmigen, transparenten, farbigen oder farblosen Matrix, bestehend aus Glimmer (synthetisch oder natürlich), SiO₂-Plättchen, Glas-Plättchen, Al₂O₃-Plättchen, TiO₂-Plättchen, Polymerplättchen, und besitzen in der Regel eine Dicke zwischen 0,3 und 5 μm, insbesondere zwischen 0,4 und 2,0 μm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 μm, vorzugsweise zwischen 2 und 100 μm, und insbesondere zwischen 5 und 40 μm. Die Mehrschichtpigmente bestehen aus der Matrix (Substrat) beschichtet mit Metalloxiden (mindestens 2). Die Beschichtung der Substratplättchen, wie z. B. Glimmer, SiO₂-Plättchen, Glasplättchen, Al₂O₃-Plättchen, mit mehreren Schichten erfolgt so, dass ein Schichtaufbau bestehend aus alternierenden hoch- und

niedrigbrechenden Schichten entsteht. Vorzugsweise enthalten die Mehrschichtpigmente 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 Schichten, insbesondere 3, 4 oder 5 Schichten. Geeignete hochbrechende Metalloxide sind beispielsweise Titandioxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Eisenoxide, Eisen-Titan-5 Oxide (Eisentitanate) und/oder Chromoxid, insbesondere TiO2 und/oder Fe₂O₃. Als niedrigbrechende Metalloxide kommen SiO₂ und Al₂O₃ zum Einsatz. Es kann hierfür jedoch auch MgF₂ oder ein organisches Polymer (z.B. Acrylat) eingesetzt werden. Die Beschichtung der Substratplättchen kann z.B. erfolgen wie in der WO 93/08237 (nasschemische 10

Beschichtung) oder DE-OS-196 14 637 (CVD-Verfahren) beschrieben.

Bevorzugte Mehrschichtpigmente besitzen folgenden Aufbau:

Substrat + Fe₂O₃-Schicht + SiO₂-Schicht + Fe₂O₃-Schicht

Substrat + Fe₂O₃-Schicht + SiO₂-Schicht + TiO₂-Schicht

15 Substrat + TiO₂-Schicht + SiO₂-Schicht + Fe₂O₃-Schicht

Substrat + TiO2-Schicht + SiO2-Schicht + TiO2/Fe2O3-Schicht

Substrat + TiO₂/Fe₂O₃-Schicht + SiO₂-Schicht + TiO₂/Fe₂O₃-Schicht

Substrat + TiO₂-Schicht + SiO₂-Schicht + Cr₂O₃-Schicht

Substrat + TiO₂-Schicht + SiO₂-Schicht + TiO₂-Schicht

20

Anstelle der äußeren Metalloxidschicht kann auch eine semitransparente Schicht eines Metalls verwendet werden. Geeignete Metalle dafür sind beispielsweise Cr, Ti, Mo, W, Al, Cu, Ag, Au oder Ni.

- 25 Zur Erzielung spezieller Farbeffekte können in die hoch- bzw. niedrigbrechenden Schichten zusätzlich noch feinteilige Partikel im Nanometergrößenbereich eingebracht werden. Als geeignet dafür erweisen sich beispielsweise feinteiliges TiO₂ oder feinteiliger Kohlenstoff (Ruß) mit Teilchengrößen im Bereich von 10-250 nm. Durch die lichtstreuenden 30 Eigenschaften derartiger Partikel kann gezielt auf Glanz und Deckvermögen Einfluss genommen werden.
- Die Perlglanz- oder Mehrschichtpigmente gemäß Komponente B können auch zur Verbesserung der Licht-, Wetter- und chemischen Stabilität oder 35 zur Erhöhung der Kompatibilität in unterschiedlichen Medien noch mit einer Schutzschicht versehen sein. Als Nachbeschichtungen bzw.

Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE 22 15 191, DE 31 51 354, DE 32 35 017 oder DE 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Die zusätzlich aufgebrachten Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew.%, des Mehrschichtpigments aus

5

10

15

20

25

Als Komponente B für die erfindungsgemäße Pigmentmischung sind alle dem Fachmann bekannten plättchenförmigen, nadelförmigen und sphärischen Farbmittel oder Füllstoffe geeignet, die eine Partikelgröße von 0,001 bis 20 μ m, vorzugsweise 0,01 bis 5 μ m, aufweisen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentgemische als Farbmittel Absorptionspigmente und als Füllstoffe plättchenförmige oder sphärische Pulver.

Insbesondere geeignet sind plättchenförmige Substrate, die auf Basis von Glimmer mit einem organischen und/oder anorganischen Farbstoff synthetischen oder natürlichen Ursprungs, beschichtet sind.

Zu den sphärischen kugelförmigen Farbmitteln zählen insbesondere TiO₂, BaSO₄, eingefärbtes oder beschichtetes SiO₂, CaSO₄, Eisenoxide, Chromoxide, Ruß, organische und anorganische Farbpigmente synthetischen oder natürlichen Ursprungs, wie z.B. Carmin, Berliner Blau, Anthrachinon-Pigmente, Chinacridon-Pigmente, Diketopyrrolopyrrol-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Azopigmente, Isoindolin-Pigmente. Von den sphärischen Farbmitteln ist das SiO₂ bevorzugt. Die SiO₂-Kugeln können beschichtet oder unbeschichtet sein. Vorzugsweise sind die SiO₂-Kugeln mit TiO₂, Fe₂O₃, FeOOH, Fe₃O₄, Berliner Blau oder Chromoxidgrün mit ein oder mehreren Schichten belegt. Vorzugsweise weisen die kugelförmigen Partikel, z.B. aus SiO₂, eine TiO₂/Fe₂O₃, SiO, TiO₂/Fe₂O₃-Beschichtung oder eine TiO₂, SiO₂, TiO₂-Beschichtung auf.

30

35

Insbesondere bevorzugt sind bei den mehrfach beschichteten SiO₂-Kugeln solche, die mit 3,5 oder 7 Schichten alternierend mit Metalloxiden unterschiedlicher Brechungsindices belegt sind. Kugelförmige SiO₂-Partikel mit einer Teilchengröße von 1 bis 30 µm sind im Handel erhältlich, z.B. unter den Marken Ronasphere[®], Micronasphere[®] von der Fa. Merck KGaA.

10

15

20

25

30

Bei den nadelförmigen Pigmenten handelt es sich vorzugsweise um ZnO, Fe $_2$ O $_3$, eingefärbte Glasfasern, α -FeOOH, organische Farbpigmente, wie z.B. Azopigmente, β -Phthalocyanin Cl Blue 15,3, Cromophtalgelb 8GN (Ciba-Geigy), Irgalith Blau PD56 (Ciba-Geigy), Azomethinkupferkomplex Cl Yellow 129, Irgazingelb 5GT (Ciba-Geigy). Insbesondere bevorzugt wird nadelförmiges Fe $_2$ O $_3$ eingesetzt.

Empfehlenswert ist häufig die Zugabe eines UV-Stabilisators zu dem erfindungsgemäßen Pigmentgemisch in Mengen von 0,01-10 Gew.%, vorzugsweise von 0,01-5 Gew.% und insbesondere von 0,01-3 Gew.% bezogen auf den BiOCI-Gehalt. Besonders geeignete UV-Stabilisatoren sind solche, die im Handel unter dem Namen Eusolex® (Fa. Merck KGaA) erhältlich sind, wie z. B. Eusolex® 4360, ein 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon. Weiterhin geeignet sind auch organische und anorganische Lichtschutzfilter als Pulver oder in Dispersion, z.B. auf Basis von mikronisiertem TiO₂, wie z. B. Eusolex® T-2000 oder Eusolex® T-Aqua.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung ist einfach und leicht zu handhaben. Die Pigmentmischung kann durch einfaches Einrühren als Pulver oder als Dispersion in das Anwendungssystem eingearbeitet werden. Ein aufwendiges Mahlen und Dispergieren der Pigmente ist nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung kann zur Pigmentierung von Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Kunstperlen und Bijouterieartikeln, Agrarfolien, Saatgutbeschichtungen, Knopfpasten und in kosmetischen Formulierungen, wie z.B. Lippenstiften, Nagellacken, kosmetische Stifte, Preßpuder, Make-ups, Shampoos, lose Puder und Gele, verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung ist weiterhin geeignet einen Röntgenkathederschlauch, in dem sie eingearbeitet ist, auf dem Röntgenschirm für den Arzt sehr gut sichtbar zu machen. Durch das Pigmentgemisch bleibt der Schlauch geschmeidig und glatt.

Die Konzentration der Pigmentmischung im zu pigmentierenden Anwendungssystem liegt in der Regel zwischen 0,1 und 70 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 50 Gew.% und insbesondere zwischen 1,0 und 20 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall.

Kunststoffe enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch in Mengen von 0,01 bis 50 Gew. %, vorzugsweise von 0,01 bis 25 Gew.%, insbesondere von 0,1 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Kunststoffmasse zeichnen sich häufig durch einen besonderen metallischen Glanz aus.

Im Lackbereich wird das Pigmentgemisch, in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Lackdispersion eingesetzt. Das Mischungsverhältnis der BiOCI-Pigmente mit Komponente B hängt vom gewünschten Effekt ab. Vorzugsweise werden die BiOCI-Pigmente mit Komponente B im Verhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, eingesetzt. Im Vergleich mit Lackierungen, die nur ein Perlglanzpigment auf Basis von Glimmer enthalten, zeigen Lackierungen mit der erfindungsgemäßen Pigmentmischung einen deutlich höheren metallischen Glanz.

20

25

30

35

5

10

15

Das erfindungsgemäße Pigmentgemisch kann auch vorteilhaft in der dekorativen und pflegenden Kosmetik eingesetzt werden. Die hochglänzenden BiOCI-Dispersionen in Kombination mit Komponente B werden vorzugsweise in Pasten eingesetzt, insbesondere in Lippenstiften und Nagellacken. Erfindungsgemäße Mischungen mit schuppenartigen, unregelmäßigen BiOCI-Pigmenten als Pulver werden vor allem in Lidschatten, Rouges, Kosmetikstifte und Schminkpudern aller Art verwendet. In der dekorativen Kosmetik ermöglichen die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen ein besonders gleichmäßiges Auftragen des Puders auf der Haut und führen zu einer Verbesserung des Hautgefühls und zu einem Light Diffusing Wrinkle Hiding-Effekt. Außerdem wird die Hauthaftung verbessert und die Rissbildung während der Verpressung verhindert. Weiterhin zeigt das erfindungsgemäße Pigmentgemisch in der kosmetischen Formulierung eine Verbesserung des Abriebs bzw. Auftrags und der Verteilung, ein variables Deckvermögen von transparent bis deckend und/oder einen Glanz von matt bis glänzend.

10

15

20

25

30

35

Die Einsatzkonzentration und das Mischungsverhältnis von BiOCI-Pigmenten mit Komponente B, insbesondere organischen und anorganischen Farbpigmenten und Farbstoffen, natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie z.B. Chromoxid, Ultramarin, beschichteten oder unbeschichteten sphärischen SiO2- oder TiO2-Pigmenten, wie z. B. aus der DE-OS-198 42 134 bekannt, sind abhängig vom Anwendungsmedium und dem Effekt, der erzielt werden soll. Die Mischung aus BiOCI-Pigmenten als Pulver oder Dispersion mit anderen Pigmenten oder Farbstoffen kann in allen Verhältnissen erfolgen, vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1:10 bis 10: 1. Die Einsatzkonzentration reicht von 1 Gew.% im Nagellack bis zu 70 Gew. % im Presspuder. Bei einer Mischung von BiOCI-Pigmenten mit sphärischen Füllstoffen, z. B. SiO₂, kann die Konzentration bei 0,01-70 Gew.% in der Formulierung liegen. Die kosmetischen Produkte, wie z.B. Nagellacke, Lippenstifte, Presspuder, Shampoos, lose Puder und Gele. zeichnen sich durch besonders interessante Glanz- und/oder Farbeffekte aus. In Lippenstiften und Nagellacken kommt die Pigmentmischung insbesondere als Dispersion zum Einsatz. Für den Einsatz in Lippenstiften werden vorzugsweise 70%ige Pigmentgemisch-Anteigungen verwendet. Nagellacke enthalten vorzugsweise thixotrope, toluolfreie formaldehydfreie Nitrocellulose-Anteigungen des Pigmentgemisches. Die Nitrocellulose-Anteigungen enthalten in der Regel 40-75 Gew.% Nitrocellulose und 25-60 Gew.% Pigmentgemisch. Der metallische Silberglanz im Nagellack kann gegenüber herkömmlichen Nagellacken mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pigmentgemische deutlich gesteigert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Pigmentgemisch in Badezusätzen und Zahnpasten eingesetzt werden.

Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen z. B. für Farben und Druckfarben für den Tiefdruck, Offsetdruck oder Siebdruck, oder als Vorprodukt für Druckfarben, z.B. in Form von hochpigmentierten Pasten, Granulaten, Pellets, etc., haben sich insbesondere Pigmentgemische bestehend aus BiOCI-Pigmenten mit sphärischen Farbmitteln, wie z.B. TiO₂, Ruß, Chromoxid, Eisenoxid sowie organische "Farbpigmente", als besonders geeignet erwiesen. Das Pigmentgemisch wird in der Regel in die Druckfarbe in Mengen von 2-35 Gew.%, vorzugsweise 5-25 Gew.%, und insbesondere 8-20 Gew.% eingearbeitet. Offsetdruckfarben können

das Pigmentgemisch bis zu 40 Gew.% und mehr enthalten. Die Vorprodukte für die Druckfarben, z.B. in Granulatform, als Pellets, Briketts, etc., enthalten neben dem Bindemittel und Additiven bis zu 95 Gew.% des erfindungsgemäßen Pigmentgemisches. Das Mischungsverhältnis von Komponente A zu Komponente B liegt vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1. Druckfarben enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch zeigen reinere Farbtöne und sind aufgrund der guten Werte für die Viskosität besser verdruckbar.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

15

5

20

25

Beispiele:

Beispiel 1

5	Long-Lasting Lippenstift mit 10 % Perlglanzpigment und 5 %	Biron [®]	MTU
-			

	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
	Α	Colorona® Bright Gold	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ -Glimmer- pigment der Teil- chengröße 10-60 μm	(1)	5,00
10		Colorona [®] Bordeaux	Fe ₂ O ₃ -Glimmer- pigment der Teil- chengröße 10-60 μm	(1)	5,00
		Biron [®] MTU	BiOCI-Pigment der Teilchengröße 15 µm	(1)	5,00
15	В	Covalip LL 48	Ozokerite, Candellila Cera, Isostearyl Alcohol, Isopropyl Palmitate, Myristyl Lactate, Cera Alba, Copernicia Cerifera,	(2)	44,00
20			Quaternium-18 Hectorite, Propylene, Carbonate, Ethylene/VA Copolymer, Propylparaben		
25		Dow Corning 556 (-)-α-Bisabolol	Phenyl Trimethicone Bisabolol	(3) (1)	2,70 0,30
	С	Dow Corning 345 Pigment Rouge Covasil W 3801 C, (10 % in DC	Cyclomethicone Fe ₂ O ₃ , Cyclomethicone	(3) (2)	28,00 10,00
30		345)			

Herstellung:

35

Alle Bestandteile der Phase B zusammen aufschmelzen, rühren bis alles geschmolzen ist. Die Perlglanzpigmente und die BiOCI-Pigmente der Phase A einrühren. Phase C langsam zugeben, unter Rühren die Masse

auf ca. 60 °C abkühlen, in zwei Etappen in Slimstick-Container gießen. Rezeptur muss in einer Ex-geschützten Apparatur hergestellt werden.

Bezugsquellen:

5 Merck KGaA <u>(1)</u>

- (2) (3) Les Colorants Wackherr
- **Dow Corning**

Beispiel 2

10 Rouge

·	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
	Α	Microna® Matte Red	Fe ₂ O ₃ -Glimmer- pigment der Teil-	(1)	21,50
15		Microna® Matte White	chengröße < 15 μm TiO ₂ /ZnO-Glimmer- pigment der Teil-	(1)	7,00
		Microna [®] Matte Orange	chengröße < 15 µm Fe ₂ O ₃ -Glimmer- pigment der Teil- chengröße < 15 µm	(1)	0,50
20		Microna [®] Matte Yellow	FeOOH-Glimmer- pigment der Teil- chengröße < 15 µm	(1)	0,50
*		Microna® Matte Black	Fe ₃ O ₄ -Glimmer- pigment der Teil- chengröße < 15 µm	(1)	0,50
25		Biron® ESQ Micronasphere® M	BiOCI-Pigment Mica/SiO ₂	(1) (1)	5,00 5,00
		Talkum Weißer Ton Reisstärke	Talc Kaolin Oryza Sativa (Rice	(1) (1) (1)	18,00 25,00 5,00
30		Magnesiumstearat	Starch) Magnesium Stearate	(1)	2,00
	В	Isopropylmyristat Dow Corning Q2-1403 fluid	Isopropyl Myristate Dimethicone, Dimethiconol	(1) (2)	8,00 1,00
		Dow Corning 200 (350 cs) fluid		(2)	1,00
35	•		•		

WO 01/16235 PCT/EP00/07947

- 13 -

Herstellung:

Bestandteile der Phase A zusammengeben, vormischen und sieben (100 μ m). Anschließend tropfenweise den Binder einrühren. Die Puder werden bei 40-50 bar gepresst.

5

Bezugsquellen:

- (1) Merck KGaA
- (2) Dow Corning

Beispiel 3

Lippenstift mit 5 % Perlglanzpigmenten und 14,30 % Biron Silver CO

45	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	<u>%</u>
15	Α	Biron® Silver CO	BiOCI-Pigment in Rizinusöl	(1)	14,30
20		Colorona [®] Imperial Red	TiO₂/Glimmer- pigment + CI 73360 (D&C Red # 30) der Teilchengröße 10-60 µm	(1)	5,00
	В	Bienenwachs	Cera Alba (Beeswax)	(1)	8,75
2		Paracera C 44	Ceresin, Copernicia Cerifera (Carnauba Wax)	(2)	5,25
25		Adeps Lanae SP	Lanolin	(3)	3,50
		Isopropylmyristat	Isopropyl Myristate	(1)	5,60
		Paraffin dickflüssig	Paraffinum Liquidum (Mineral Oil)	(1)	2,10
30		Oxynex [®] K flüssig	PEG-8, Tocopherol, Ascorbyl Palmitate, Ascorbic Acid, Citric Acid	(1)	0,05
		Konservierung	,		q.s.
		Rizinusöl	Ricinus Communis (Castor Oil)	(3)	54,45
	•	Eusolex® 4360	Benzophenone-3	(1)	1,00
35	С	Parfümöl	Parfum		q.s.

10

Herstellung:

Die Bestandteile der Phase B werden auf 75 °C erhitzt und aufgeschmolzen. Die Pigmente der Phase A werden zugegeben und alles gut durchrührt. Die Lippenstiftmasse wird dann in der auf 65 °C temperierten Gießapparatur 15 Minuten gerührt und parfümiert. Die homogene Schmelze wird in die auf 55 °C vorgewärmten Gießformen gegossen. Anschließend kühlt man die Formen ab und entfernt die Gießlinge kalt. Nach Erwärmen der Lippenstifte auf Raumtemperatur werden die Lippenstifte kurz abgeflammt.

Bezugsquellen:

- (1) Merck KGaA
- (2) Paramelt
- 15 (3) Henry Lamotte
 - (4) Haarmann & Reimer

Beispiel 4

Lidschatten

20		•	•		
	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
	Α .	Biron [®] B 50	BiOCI-Pigment der Teilchengröße 2-35 µm	(1)	3,00
25		Microna [®] Matte Black	Fe₃O₄/Glimmer- pigment der Teilchengröße <15 µm	(1)	0,50
		Ronasphere®	Silica	(1)	5,00
		Magnesiumstearat	Magnesium Stearate	(1)	2,50
		Weißer Ton	Kaolin	(1)	5,00
30		Hubersorb 600	Calcium Silicate	(2)	0,50
		Talkum	Talc	(1)	15,80
35	B .	Colorona [®] Magenta	TiO ₂ /Glimmer- pigment + CI 75470 (Carmine) der Teil- chengröße 10-60 μm	(1)	55,00
	C	Amerchol L-101	Mineral Oil, Lanolin Alcohol	(3)	10,70

Super Hartolan	Lanolin Alcohol	(4)	1,00
Ewalin 1751	Petrolatum	(5)	1,00
Konservierung			q.s.
Parfümöl			a.s.

5 <u>Herstellung:</u>

10

20

Bestandteile der Phase A zusammen geben und durch 63 µm sieben. Anschließend Phase B zugeben und die Pudermischung unter kräftigem Rühren tropfenweise mit der geschmolzenen Phase C versetzen. Die Puder werden bei 40-50 bar gepresst.

Bezugsguellen:

- (1) Merck KGaA
- (2) Huber
- 15 (3) Amerchol
 - (4) Croda
 - (5) H. E. Wagner

Beispiel 5

Lippenpuder mit 30 % Perlglanzpigment und 10 % Biron® Fines

	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
	Α	Colorona® Bordeaux	Fe ₂ O ₃ -Glimmer- pigment	(1)	30,0
25		Biron® Fines	BiOCI-Pigment der Teilchengröße 2- 20 µm	(1)	10,0
		Talkum	Talc	(1)	30,0
		Ronasphere® LDP	Silica mit TiO₂/ Fe₂O₃-Beschichtung		10,0
30		Magnesiumstearat	Magnesium Stearate	(1)	5,0
	В	Isopropylstearat Dow Corning 1403 fluid Parfümöl	Isopropyl Stearate Dimethicone, Dimethiconol	(2) (3)	11,2 3,8 q.s.
		Konservierung	Propylparaben		q.s.
35		TOHOU VICTORY	. John hajaban		

5 ·

Herstellung:

Bestandteile der Phase A zusammen geben und vormischen. Anschließend die Pudermischung unter Rühren tropfenweise mit der geschmolzenen Phase B versetzen. Die Puder werden bei 40-50 bar gepresst.

Bezugsquellen:

- (1) Merck KGaA
 - (2) Henkel KGaA
- 10 (3) Dow Corning

Beispiel 6

Creamy Eyeshadow

15	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
	Α	Colorona [®] Dark Blue	TiO ₂ -Glimmer- pigment mit Berliner Blau der Teilchen- größe 10-60 µm	(1)	10,00
20		Timiron [®] Supersheen MP-1001	TiO ₂ -Glimmer- pigment der Teil- chengröße 5-25 µm	(1)	10,00
		Biron® LF 2000	BiOCI-Pigmente der Teilchengröße <20 µm	(1)	10,00
		Talkum	Talc	(1)	10,00
25					
	В	Crodamol PMP	PEG-2 Myristyl Ether Propionate	(2)	32,90
		Syncrowachs HGLC	C18-36 Acid Triglyceride	(2)	10,00
		Syncrowachs HRC	Tribehenin	(2)	3,00
30		Miglyol 812 Neutralöl	Caprylic /Capric Triglyceride	(3)	9,00
		Stearinsäure	Stearic Acid	(1)	3,00
		Antaron V-216	PVP/Hexadecene Copolymer	(4)	2,00
•		Oxynex [®] K flüssig	Tocopherol, Ascorbyl Palmitate,	(1)	0,10
35			Ascorbic Acid, Citric Acid, PEG-8		
		Konservierung	Propylparaben		q.s.

Phase B auf ca. 80 °C erhitzten bis alles geschmolzen ist und auf 65 °C abkühlen. Unter Rühren werden nun die Inhaltsstoffe der Phase A zugegeben und der fertige Lidschatten noch flüssig abgefüllt.

5

Bezugsquellen:

- (1) Merck KGaA
- (2) Croda
- (3) Hüls AG
- (4) ISP Europe

10

Beispiel 7

Nagellack

15

13	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	<u>%</u>
20	Nagellackbase 2702 Timiron [®] Splendid Green	Nitrocellulose Base TiO ₂ /SiO ₂ -Glimmer- pigment der Teilchen- größe 10-60 µm	(2) (1)	89,75 2,00
	Nailsyn [®] Sterling 60 Yellow HO 203	BiOCI in Nitrocellulose FD&C Yellow No. 5 in Nitrocellulose Basis	(1) (2)	5,00 0,90
	Blue HO 208	Berliner Blau in Nitrocellulose	(2)	. 0,35
	White HO 1270	TiO₂ in Nitrocellulose	. (2)	2,00

25

Herstellung:

Die BiOCI-Dispersion und die Pigmente werden nacheinander unter Rühren der Nagellackbase zugegeben. Anschließend wird bei 1000 Upm 10 min weitergerührt.

30

Bezugsquellen:

- (1) Merck KGaA
- (2) International Lacquers

Beispiel 8
Lidschatten

	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
5	A		mit Fe ₂ O ₃ beschichtetes BiOCI-Pigment der Teilchengröße 2-35 µm	(1)	3,50
		Ronasphere®	Silica	(1)	5,00
		Magnesiumstearat	Magnesium Stearate	(1)	2,50
		Weißer Ton	Kaolin	(1)	5,00
		Hubersorb 600	Calcium Silicate	(2)	0,50
10		Talkum	Talc	(1)	15,80
	В	Corona® Magenta	TiO ₂ /Glimmerpigment + Cl 75470 (Carmine) der Teilchengröße 10-60 μm	(1)	55,00
	С	Amerchol L-101	Mineral Öil, Lanolin, Alcohol	(3)	10,70
15		Super Hartolan	Lanolin Alcohol	(4)	1,00
13		Ewalin 1751	Petrolatum	(5)	1,00
•		Konservierung			q.s.
		Parfümöl			q.s.

Bestandteile der Phase A zusammen geben und durch 63 µm sieben.
Anschließend Phase B zugeben und die Pudermischung unter kräftigem Rühren tropfenweise mit der geschmolzenen Phase C versetzen. Die Puder werden bei 40-50 bar gepresst.

25

Bezugsquellen:

- (1) Merck KGaA
- (2) Huber
- (3) Amerchol
- (4) Croda
- 30 (5) H.E. Wagner

Beispiel 9 Lippenpuder mit 30 % Perlglanzpigment und 10 % Biron® Fines

	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
5	A	Bicrona [®] Carmine	mit Carminrot beschich-	(1)	40,0
Ū			tetes BiOCI-Pigment der		
			Teilchengröße 2-20 µm		
		Talkum	Talc	(1)	30,0
	÷	Ronasphere® LDP	Silica mit TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ -		10,0
			Beschichtung		
		Magnesiumstearat	Magnesium Stearate	(1)	5,0
10	В	Isopropylstearat	Isopropyl Stearate	(2)	11,2
		Dow Corning 1403	Dimethicone, Dimethiconol	(3)	3,8
		fluid			
		Parfümöl			q.s.
		Konservierung	Propylparaben		q.s.

Bestandteile der Phase A zusammen geben und vormischen. Anschliessend die Pudermischung unter Rühren tropfenweise mit der geschmolzenen Phase B versetzen. Die Puder werden bei 40-50 bar gepresst.

- Bezugsquellen: (1) Merck KGaA
- (2) Henkel KGaA
- (3) Dow Corning 25

Beispiel 10

Kompaktpuder

	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
5	Α	Microna [®] Matte White	TiO₂/ZnO-Glimmerpigment der Teilchengröße 2-15 µm	(1)	18,6
		Microna [®] Matte Orange	Fe ₂ O ₃ -Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 µm	(1)	3,8
		Microna® Matte Yellow	FeOOH-Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 µm	(1)	3,8
10		Microna® Matte	Fe ₃ O₄-Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 µm	(1)	3,8
		Biron® ESQ	BiOCI-Pigment	(1)	10,0
		Satin Mica	Mica	(1)	ad 100%
		Orgasol 2002	Nylon-12	(2)	6,0
		Talkum	Talc	(1)	10,0
15		Ronasphere® LDP	Silica mit TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ - Beschichtung	(1)	10,0
	В	Hest CSO	Cetearyl Octanoate	(3)	1,0
		Ivarlan 3350	Isopropyl Lanolate	(4)	1,5
		Crodamol OP	Octylpalmitate	(5)	3,0
		Parfümöl [*]	Parfum		q.s.
20		Konservierung			q.s.

Herstellung:

Bestandteile der Phase A zusammengeben, vormischen und sieben (100 µm). Anschließend tropfenweise den gelösten Binder der Phase B einrühren bis eine homogene Verteilung erreicht ist. Anschließend abfüllen und pressen.

30 <u>Bezugsquellen:</u>

- (1) Merck KgaA
- (2) Elf Atochem
- (3) Heterene
- (4) Brooks
- (5) Croda

Beispiel 11

Two Way Cake Make Up

•	Phase	Inhaltsstoff	Zusammensetzung	Hersteller	%
5	Α	Microna [®] Matte White	TiO ₂ /ZnO-Glimmerpigment der Teilchengröße 2-15 μm	(1)	18,6
		Microna [®] Matte Orange	Fe ₂ O ₃ -Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 μm	(1)	3,8
		Microna® Matte Yellow	FeOOH-Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 μm	(1)	3,8
10		Microna [®] Matte Black	Fe ₃ O ₄ -Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 μm	(1)	3,8
		Biron® MTU	BiOCI-Pigment	(1)	10,0
		Satin Mica	Mica	(1)	ad 100 %
		Orgasl 2002	Nylon-12	(2)	6,0
	•	Talkum	Talc	(1)	20,0
15	٠	Ronasphere® LDP	Silica mit TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ - Beschichtung	(1)	10,0
	В		Hydrogenated Castor Oil	(3)	2,0
		•	Propylenglycol Caprilate	(4)	5,0
			Sorbitan Oleate (P.OE)20	(5)	0,1
•		Crill 3	Sorbitan Stearate	(5)	0,1
20		Parfümöl Konservierung	Parfum		0,5 0,2

Bestandteile der Phase A zusammengeben, vormischen und sieben (100 µm). Bestandteile der Phase B mischen und erhitzen bis sich alles gelöst hat. Phase B zu Phase A geben, bis eine homogene Verteilung erfolgt ist und abfüllen.

30 <u>Bezugsquelle:</u>

- (1) Merck KgaA
- (2) Elf Atochem
- (3) Cognis
- (4) Nikko
- (5) Croda

Patentansprüche

- Pigmentmischungen in Dispersion oder als Pulver, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Komponenten enthalten, wobei Komponente A beschichtete oder unbeschichtete BiOCI-Pigmente als Pulver oder in Dispersion und Komponente B, Perlglanzpigmente, plättchenförmige, nadelförmige oder sphärische Farbmittel und/oder Füllstoffe sind.
- 2. Pigmentmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A BiOCI-Pigmente enthält, die mit Fe₂O₃, Carminrot, Berliner Blau oder Chromoxidgrün beschichtet ist.
- 3. Pigmentmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B ein Perlglanzpigment auf Basis von Glimmer-, Fe₂O₃-, Glas-, TiO₂-, SiO₂-, Al₂O₃-, Polymer- oder Graphitplättchen ist.
- 4. Pigmentmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Perlglanzpigment ein Mehrschichtpigment ist.
- 5. Pigmentmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B ein Mehrschichtpigment enthält, dass eine Fe₂O₃,
 25 SiO₂, Fe₂O₃-Beschichtung, eine TiO₂/Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂/Fe₂O₃-Beschichtung oder eine TiO₂, SiO₂, TiO₂-Beschichtung aufweist.
- 6. Pigmentmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass Komponente B organische und/oder anorganische Farbstoffe synthetischen oder natürlichen Ursprungs, beschichtete Glimmerplättchen, sphärisches SiO₂ beschichtet oder unbeschichtet, Ruß, organische Farbpigmente und/oder anorganische Farbpigmente enthält.

- 7. Pigmentmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das BiOCI-Pigment in einer Nitrocelluloseoder Rizinusöl-Dispersion vorliegt.
- 5 8. Pigmentmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A und Komponente B im Verhältnis 90 : 1 bis 1 : 90 gemischt sind.
- 9. Pigmentmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
 10 gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen UV-Stabilisator enthält.
 - 10. Verwendung des Pigmentgemisches nach Anspruch 1 in Lacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen, Pulverlacken, Kunststofffolien, zur Veredelung von Saatgut, Knopfpasten, Bijouterieartikel und in kosmetischen Formulierungen.
 - 11. Formulierungen enthaltend ein Pigmentgemisch nach Anspruch 1.

15

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No PCT/EP 00/07947

A. CLASSIF IPC 7	CO9C1/00 CO9D17/00 CO9D5/3	36 C08K9/02	
B. FIELDS	International Patent Classification (IPC) or to both national classification (IPC) or to both national classification system followed by classification system followed by classification system followed by classification		
IPC 7	C09C C09D C08K		aarrhed
	ata base consulted during the international search (name of data		
	BS Data, EPO-Internal, WPI Data, PA	4	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to daim No.
х	DE 44 32 225 A (BASF LACKE & FAI 14 March 1996 (1996-03-14) the whole document	RBEN)	1-11
P,X	EP 0 960 911 A (MERCK PATENT GM 1 December 1999 (1999-12-01) paragraph '0006! - paragraph ' claims 1-6		1-11
			;
			·
	<u> </u>		
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	f in annex.
	ategones of cited documents : nent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the int or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	n the application but
1	idered to be of particular relevance document but published on or after the international date	invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno	claimed invention
which citation	nent which may throw doubts on priority claim(s) or n is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the d "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or m	ocument is taken alone claimed invention oventive step when the
other	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or r means nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	ments, such combination being obvious in the art. *&* document member of the same paten	ous to a person skilled
	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report
	10 November 2000	21/11/2000	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	- 18°
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Siebel, E	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

..tormation on patent family members

Inter nel Application No PCT/EP 00/07947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date 27-03-1996 14-03-1996 25-06-1997 01-04-1996
DE 4432225	A 14-03-1996	AU 3385795 A WO 9607705 A EP 0779913 A ZA 9507229 A	
EP 0960911	A 01-12-1999	CN 1237603 A DE 19920627 A JP 11349847 A	08-12-1999 02-12-1999 21-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen PCT/EP 00/07947

A. KLASSIF IPK 7	CO9C1/00 CO9D17/00 CO9D5/36	C08K9/02		
			·	
Nach der Inte	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi	ifikation und der IPK		
	ICHIERTE GEBIETE	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09C C09D C08K Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
CHEM A	BS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ			
C ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
X	DE 44 32 225 A (BASF LACKE & FARBE 14. März 1996 (1996-03-14) das ganze Dokument	EN)	1-11	
P,X	EP 0 960 911 A (MERCK PATENT GMBH 1. Dezember 1999 (1999-12-01) Absatz '0006! - Absatz '0014!; Al 1-6	_	1-11	
			·	
\		•		
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besonde *A* Veröff aber *E* älterer Anm *L* Veröff ande solt o ausg *O* Veröf eine *P* Veröf dem	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer iren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie elführt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht fentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tätigh werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung seit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist Patentfamilie ist	
	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	ecnerchenberichts	
	10. November 2000	21/11/2000		
Name und	i Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Siebel, E		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichur....., die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP_00/07947

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4432225 A	14-03-1996	AU 3385795 A WO 9607705 A EP 0779913 A ZA 9507229 A	27-03-1996 14-03-1996 25-06-1997 01-04-1996
EP 0960911 A	01-12-1999	CN 1237603 A DE 19920627 A JP 11349847 A	08-12-1999 02-12-1999 21-12-1999